

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
9 août 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/56685 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01D 53/94, B01J 23/34, 23/00
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00338
- (22) Date de dépôt international : 5 février 2001 (05.02.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/01487 7 février 2000 (07.02.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de  
Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HEDO-  
UIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270
- (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 40,  
rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national) : CA, CN, JP, KR, US.
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE EMISSIONS

(54) Titre : PROCEDE DE REDUCTION CATALYTIQUE DES EMISSIONS D'OXYDE D'AZOTE

(57) Abstract: The invention concerns a method for trapping NOx in gas treatment to reduce nitrogen oxide emissions. The method is characterised in that it consists in using a mass catalyst based on an oxide of formula (I):  $A_xMn_{1-y}B_yO_{2.5}$  wherein: A represents one or several elements selected from groups IA, IIA, IIIA of the periodic table; B is a metal selected among tin and elements of groups IVA to IIIB of the periodic table; x and y having the following values:  $0.16 \leq x \leq 1$  and  $0 \leq y < 0.5$ , the oxide having a laminar crystallographic or tunnel structure.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour le piégeage des NOx dans le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxyde d'azote. Le procédé de l'invention est caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur massique à base d'un oxyde de formule (I) :  $A_xMn_{1-y}B_yO_{2.5}$  dans laquelle A représente un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes I A, IIA, IIIA de la classification périodique; B est un métal choisi parmi l'étain et les éléments des groupes IV A III B de la classification périodique; x et y présentant les valeurs suivantes :  $0,16 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y < 0,5$ , l'oxyde présentant une structure cristallographique lamellaire ou en tunnel.

WO 01/56685 A1

## PROCÉDE DE REDUCTION CATALYTIQUE DES EMISSIONS D'OXYDE D'AZOTE

5

**RHODIA TERRES RARES**

10 La présente invention concerne un procédé pour le piégeage des NOx dans le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxyde d'azote.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment, est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents  
15 dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au  
20 moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx dans ce cas. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ces moteurs.

Pour résoudre ce problème, on a proposé notamment des systèmes appelés  
25 pièges à NOx, qui sont capables d'oxyder NO en NO<sub>2</sub> puis d'adsorber le NO<sub>2</sub> ainsi formé. Dans certaines conditions, le NO<sub>2</sub> est relargué puis réduit en N<sub>2</sub> par des espèces réductrices contenues dans les gaz d'échappement. Ces pièges à NOx ont encore toutefois certains inconvénients. Ainsi, leur domaine de fonctionnement optimal est situé dans une zone de température relativement basse, généralement entre 200°C  
30 et 300°C et ils sont peu ou pas efficaces à des températures plus élevées. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer d'un système pouvant fonctionner à des températures plus hautes que celles des systèmes actuels. Par ailleurs, les pièges à NOx connus sont généralement à base de métaux précieux. Or, ces métaux sont chers et leur disponibilité peut être problématique. Il serait aussi intéressant de pouvoir disposer de  
35 catalyseurs sans métaux précieux ou à faible teneur en ces métaux pour en réduire les coûts.

L'objet de l'invention est donc de procurer un catalyseur efficace comme piège à NOx à des températures élevées et susceptible de fonctionner sans métaux précieux ou à faible teneur en ces métaux.

- 5 Dans ce but, le procédé de l'invention pour le piégeage des NOx dans le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxyde d'azote est caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur massique à base d'un oxyde de formule (1) :



dans laquelle :

- 10 A représente un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes I A, II A, III A de la classification périodique;

B est un métal choisi parmi l'étain et les éléments des groupes IV A à III B de la classification périodique;

x et y présentant les valeurs suivantes :

$$0,16 \leq x \leq 1 \text{ et } 0 \leq y < 0,5,$$

- 15 l'oxyde présentant une structure cristallographique lamellaire ou en tunnel.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple non limitatif destiné à l'illustrer.

- 20 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans l'ensemble de la description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

- 25 Le catalyseur utilisé dans le cadre de la présente invention est un catalyseur massique. On entend par là un catalyseur dans lequel l'oxyde de formule (1) est présent dans l'ensemble du volume du catalyseur d'une manière homogène et non pas selon un gradient de répartition ou de concentration, par exemple en surface du volume du catalyseur. En d'autres termes, le catalyseur utilisé dans l'invention est un catalyseur non supporté, la phase active, ici l'oxyde de formule (1), n'est pas déposée sur un support poreux du type oxyde de cérium, oxyde de zirconium ou silice par exemple.

- 30 En ce qui concerne les éléments constitutifs de l'oxyde de formule (1), A peut représenter un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes précités de la classification périodique.

- 35 A peut tout d'abord être choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium. A peut être plus particulièrement le potassium ou le sodium ou encore une combinaison de ces deux éléments dans des proportions respectives variables.

A peut être choisi aussi parmi le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum.

A peut aussi être un élément choisi parmi le scandium, l'yttrium et les terres rares. Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

- 5 Comme indiqué plus haut, la proportion de l'élément A dans l'oxyde est donnée par la valeur de  $x$ ,  $x$  pouvant être compris entre 0,16 et 1, les valeurs aux bornes étant incluses. Plus particulièrement,  $x$  peut vérifier la relation  $0,25 \leq x \leq 0,7$ .

Dans l'oxyde de formule (1), le manganèse peut être substitué par un élément B.

L'élément B peut tout d'abord être choisi parmi les métaux de transition, c'est à dire parmi les éléments des groupes IV A, V A, VI A, VII A, VIII, I B et II B.

- 10 Comme élément du groupe IV A on peut mentionner le titane.

Comme élément du groupe VIII on peut citer plus particulièrement le fer, le platine, le palladium ou le rhodium.

L'argent peut être choisi plus particulièrement comme élément du groupe I B.

Comme élément du groupe II B on peut mentionner le zinc.

- 15 Enfin, l'élément B peut être l'étain à l'état d'oxydation IV.

La proportion de l'élément B dans l'oxyde est donnée par la valeur de  $y$  mentionnée plus haut. Plus particulièrement,  $y$  peut vérifier la relation  $0,001 \leq y \leq 0,01$ .

On notera que la valeur de  $\delta$  dépendra de la nature des éléments A et B et de l'état d'oxydation du manganèse qui peut varier entre +3 et +7.

- 20 L'oxyde de formule (1) présente aussi une structure cristallographique spécifique. Cette structure est soit lamellaire soit du type tunnel. La structure lamellaire correspond à une structure dans laquelle les éléments Mn et O forment ensemble une première couche séparée d'une seconde couche de ces mêmes éléments par une troisième couche d'éléments A, cet empilement de couches se répétant. Dans la structure tunnel, les couches formées par l'ensemble des éléments Mn et O forment un tunnel à l'intérieur duquel sont situés les éléments A.

Comme structures on peut citer celles de type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, buserite, lithiophorite, RUB-7,  $\text{Rb}_{0,27}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,44}\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ba}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ,  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ ,  $\alpha\text{-LiMnO}_2$ ,  $\beta\text{-NaMnO}_2$ ,  $\beta\text{-LiMnO}_2$ .

- 30 Enfin, il faut noter que l'oxyde de formule (1) peut être éventuellement hydraté par intercalation de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  et/ou de protons  $\text{H}^+$  entre les lamelles ou dans les tunnels.

- 35 Selon une variante de l'invention, le catalyseur utilisé consiste essentiellement en l'oxyde de formule (1). Par "consiste essentiellement" on entend que le catalyseur de l'invention présente l'activité catalytique décrite en l'absence de tout autre élément que ceux mentionnés plus haut comme entrant dans la composition de l'oxyde de formule (1) ou encore que l'oxyde peut être présent dans le catalyseur en combinaison avec d'autres éléments qui sont catalytiquement inactifs.

Les oxydes de formule (1) peuvent être préparés par différents types de procédés, notamment par précipitation des sels des éléments constitutifs (voie humide), par des voies sol-gel, par des réactions d'échanges d'ions sur les éléments A ou par réaction solide-solide. Ainsi, on peut partir des oxydes des éléments A et de  $MnO_2$  qui sont  
5 broyés et mélangés entre eux puis calcinés à une température suffisante pour obtenir l'oxyde recherché, par exemple entre 450°C et 1000°C. La calcination peut se faire sous air, sous argon ou sous oxygène.

Dans le cas de la préparation d'un oxyde comprenant en outre un élément B, celui-ci peut être introduit au moment de la synthèse par exemple sous forme d'un  
10 oxyde de l'élément B si on procède par réaction solide-solide ou sous forme d'un sel de cet élément B si on utilise une voie humide. On peut aussi préparer dans un premier temps l'oxyde de formule (1) sans l'élément B puis incorporer dans un deuxième temps cet élément par imprégnation.

Le catalyseur de l'invention peut être utilisé sous forme d'une poudre mais il peut  
15 éventuellement être mis en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, mousses ou extrudés du type nids d'abeille par exemple, de dimensions variables.

Le catalyseur peut aussi est déposé sous forme de revêtement (washcoat) sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique ou mousse  
20 céramique, ce substrat étant catalytiquement inactif.

Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

Le catalyseur de l'invention fonctionne comme pièges à  $NO_x$  lorsqu'il est mis en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stœchiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur  
30 stœchiométrique  $\lambda = 1$ , c'est à dire les gaz pour lesquels la valeur de  $\lambda$  est supérieure à 1. La valeur  $\lambda$  est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz peuvent être ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) par exemple d'au moins 2% ainsi que ceux qui  
35 présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5% et 20%.

L'invention concerne aussi un système pour le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, gaz qui peuvent être du type de ceux mentionnés précédemment et tout particulièrement ceux présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique. Ce système comprend un catalyseur du type

5 décrit ci-dessus.

Un exemple va maintenant être donné.

#### EXEMPLE

L'exemple concerne un catalyseur de formule  $K_{0,47}MnO_2$ .

10 Le catalyseur a été préparé de la manière suivante :

On part de KOH et de  $MnO_2$  avec un excès de 5% massique en KOH par rapport à la stœchiométrie. Les produits sont pesés, broyés puis mélangés en boîte sèche. Le mélange est ensuite calciné 15 heures à 700°C sous air (vitesse de montée en température de 2°C/min). On obtient un produit de structure cristallographique lamellaire

15 suivant un empilement de type P3 ou P'3 et de groupe d'espace R3m.

Le test d'évaluation des pièges à NOx est réalisé de la manière suivante sur un produit qui a été conservé à l'air ambiant.

On charge 0,15 g du piège à NOx en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à

20 isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250 mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume):

- NO : 300 vpm
- O<sub>2</sub> : 10 %
- 25 - CO<sub>2</sub> : 10 %
- H<sub>2</sub>O : 10 %
- N<sub>2</sub> : qsp 100 %

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 150.000 h<sup>-1</sup>.

30 Les signaux de NO et NOx (NOx = NO + NO<sub>2</sub>) sont enregistrés en permanence, ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NOx sont donnés par un analyseur infrarouge Nicolet Magna IR 560 ESP à Transformée de Fourier.

L'évaluation des pièges à NOx s'effectue en déterminant la quantité totale de NOx adsorbés (exprimée en mg NO/g de phase piège ou active) jusqu'à saturation de la

35 phase piège. L'expérience est répétée à différentes températures entre 300°C et 450°C. Il est ainsi possible de déterminer la zone de température optimale pour le fonctionnement des pièges à NOx.

Les résultats pour le piégeage des NOx du produit de l'exemples sont donnés dans le tableau ci-dessous, les valeurs indiquées dans le tableau correspondent à la quantité de NOx stockée, exprimée en mg de NO/g de catalyseur.

Température °C	Quantité de NOx
300	3,8
350	14,3
400	21,3
450	19,8

5

On voit que le maximum de stockage de NOx se situe à une température élevée comprise entre 350°C et 450°C.

REVENDEICATIONS

- 5 1- Procédé pour le piégeage des NOx dans le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions d'oxyde d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur massique à base d'un oxyde de formule (1) :
- $$A_x Mn_{1-y} B_y O_{2+δ}$$
- dans laquelle :
- 10 A représente un ou plusieurs éléments choisis dans les groupes I A, II A, III A de la classification périodique;  
B est un métal choisi parmi l'étain et les éléments des groupes IV A à III B de la classification périodique;  
x et y présentant les valeurs suivantes :
- 15  $0,16 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y < 0,5$ ,  
l'oxyde présentant une structure cristallographique lamellaire ou en tunnel.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur de formule (1) dans laquelle  $0,25 \leq x \leq 0,7$
- 20 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur de formule (1) dans laquelle A est le potassium et/ou le sodium.
- 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise
- 25 un catalyseur de formule (1) dans laquelle B est le platine, le palladium ou le rhodium.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur présentant une structure du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birmessite, todorokite, buserite, lithiophorite, RUB-7,  $Rb_{0,27}MnO_2$ ,
- 30  $Na_{0,44}MnO_2$ ,  $Li_{0,44}MnO_2$ ,  $Ba_8Mn_{24}O_{48}$ ,  $\alpha$ - $NaMnO_2$ ,  $\alpha$ - $LiMnO_2$ ,  $\beta$ - $NaMnO_2$ ,  $\beta$ - $LiMnO_2$ .
- 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.
- 35 7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite un gaz dont la teneur en oxygène des gaz est d'au moins 2% en volume, plus particulièrement d'au moins 5%.



8- Système catalytique pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne, pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00338

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/94 B01J23/34 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 48596 A (ENGELHARD CORP) 30 September 1999 (1999-09-30) page 1, line 9 - line 23 page 8, line 15 - line 18 page 9, line 5 - line 15 page 12, line 26 - page 13, line 1; claim 1	1-6,8
Y	US 5 637 545 A (LEWIS GREGORY J) 10 June 1997 (1997-06-10) claim 1	1-6,8
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 March 1997 (1997-03-26) claims 1-9; example	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2001

Date of mailing of the international search report

19/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00338

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 532 024 A (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND ; AGENCY IND SCIENCE TECHN (JP); COSM) 17 March 1993 (1993-03-17) claim 4	1-4,6,8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/TR 01/00338

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B01D53/94 B01J23/34 B01J23/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99 48596 A (ENGELHARD CORP) 30 septembre 1999 (1999-09-30) page 1, ligne 9 - ligne 23 page 8, ligne 15 - ligne 18 page 9, ligne 5 - ligne 15 page 12, ligne 26 - page 13, ligne 1; revendication 1	1-6,8
Y	US 5 637 545 A (LEWIS GREGORY J) 10 juin 1997 (1997-06-10) revendication 1	1-6,8
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) revendications 1-9; exemple	1-8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (liste qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "S" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/06/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cubas Alcaraz, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/00338

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 532 024 A (PETROLEUM ENERGY CENTER            FOUND ; AGENCY IND SCIENCE TECHN (JP);            COSM) 17 mars 1993 (1993-03-17)            revendication 4</p>	1-4,6,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In relation on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9948596	A	30-09-1999	US 6156283 A	05-12-2000
			AU 2788699 A	18-10-1999
			EP 1068001 A	17-01-2001
US 5637545	A	10-06-1997	US 5772898 A	30-06-1998
EP 0764460	A	26-03-1997	US 5837212 A	17-11-1998
			JP 9112252 A	28-04-1997
EP 0532024	A	17-03-1993	JP 2516516 B	24-07-1996
			JP 5154384 A	22-06-1993
			JP 2558566 B	27-11-1996
			JP 5184930 A	27-07-1993
			DE 69226581 D	17-09-1998
			DE 69226581 T	04-02-1999
			JP 2558568 B	27-11-1996
			JP 5261289 A	12-10-1993
			US 5380692 A	10-01-1995
			JP 2838336 B	16-12-1998
			JP 5245372 A	24-09-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00338

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9948596 A	30-09-1999	US 6156283 A	05-12-2000
		AU 2788699 A	18-10-1999
		EP 1068001 A	17-01-2001
US 5637545 A	10-06-1997	US 5772898 A	30-06-1998
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A	17-11-1998
		JP 9112252 A	28-04-1997
EP 0532024 A	17-03-1993	JP 2516516 B	24-07-1996
		JP 5154384 A	22-06-1993
		JP 2558566 B	27-11-1996
		JP 5184930 A	27-07-1993
		DE 69226581 D	17-09-1998
		DE 69226581 T	04-02-1999
		JP 2558568 B	27-11-1996
		JP 5261289 A	12-10-1993
		US 5380692 A	10-01-1995
		JP 2838336 B	16-12-1998
		JP 5245372 A	24-09-1993